

Rec'd PCT/PTO 02 MAY 2005
10/53350 PCT/JP 03/14367

12.11.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

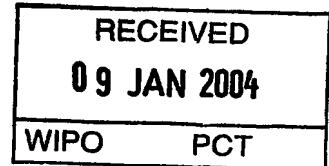
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月 31日

出願番号
Application Number: 特願 2003-024148
[ST. 10/C]: [JP 2003-024148]

出願人
Applicant(s): 日本曹達株式会社

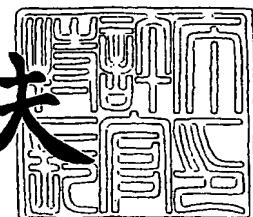


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2003年12月22日

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2003YM04

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町17番地 株式会社関西
新技術研究所内

【氏名】 土岐 元幸

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町17番地 株式会社関西
新技術研究所内

【氏名】 樋口 章二

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 木村 信夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 藤田 佳孝

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】 100113860

【弁理士】

【氏名又は名称】 松橋 泰典

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005256

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906184

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】金属-酸素を有する分散質

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機溶媒中、3以上の加水分解性基を有する金属化合物と該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満の水を、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に、加水分解開始温度以下で混合し、加水分解開始温度以上に昇温することにより得られてくることを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項2】3以上の加水分解性基を有する金属化合物を、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に加水分解して得られた有機溶媒中で凝集せずに安定に分散する部分加水分解物と、該部分加水分解物を製造する際に用いられた水の量と合計した水の量が該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満となる量の水を、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に、該金属化合物の加水分解開始温度以下で混合し、該金属化合物の加水分解開始温度以上に昇温することにより得られてくることを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項3】加水分解開始温度以下の温度が、-50～-100℃の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載の金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項4】有機溶媒中、3以上の加水分解性基を有する金属化合物と該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満の水を、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に、-20℃以下で混合し、-20℃以上に昇温することにより得られてくることを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項5】-20℃以下の温度が、-50～-100℃の範囲であることを特徴とする請求項4に記載の金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項6】金属化合物が、金属アルコキシドであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項7】金属化合物が、式(I)

【化1】

$R_a M X_b \dots (I)$

(式中、Mは、金属原子を表し、Xは加水分解性基を表し、Rは、水素原子または、金属原子と酸素原子を介して結合を形成でき得る加水分解性基を有していてもよい有機基を表し、 $a + b = m$ を表し、mは金属原子の原子価を表す。) で表される化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属一酸素結合を有する分散質。

【請求項8】金属一酸素結合を有する分散質が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に凝集せずに安定に分散している分散質であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の金属一酸素結合を有する分散質。

【請求項9】金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タンゲステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の金属一酸素結合を有する分散質。

【請求項10】請求項1～9のいずれかに記載の分散質から製造されることを特徴とする金属酸化物薄膜。

【請求項11】請求項1～9項のいずれかに記載の分散質を含む溶液を塗布後、200℃以下の温度で乾燥することを特徴とする金属酸化物薄膜の製造方法。

【請求項12】請求項1～9のいずれかに記載の分散質および該分散質から誘導される金属酸化物微粒子種結晶を含む溶液を塗布後、200℃以下の温度で乾燥することを特徴とする金属酸化物薄膜の製造方法。

【請求項13】さらに360nm以下の波長の紫外線を照射することを特徴とする請求項11または12に記載の金属酸化物薄膜の製造方法。

【請求項14】請求項1～9のいずれかに記載の金属一酸素結合を有する分散質、及び／または前記分散質を出発物質とする無機ポリマーを無機成分とすることを特徴とする有機一無機複合体。

【請求項15】有機成分が、アクリル系樹脂、ポリチオウレタン系樹脂、エピチオ基含有化合物から得られる樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項14に記載の有機一無機複合体。

【請求項16】請求項14または15に記載の有機一無機複合体を含むことを特

徴とする光学材料。

【請求項17】請求項16に記載の光学材料からなることを特徴とする光学製品。

【請求項18】光学製品が、プラスチックレンズであることを特徴とする請求項17に記載の光学製品。

【請求項19】請求項1～9のいずれかに記載の金属一酸素結合を有する分散質の存在下、有機モノマーを重合させることを特徴とする請求項14または15に記載の有機一無機複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属一酸素結合を有する分散質、該分散質から製造される金属酸化物薄膜、及び該分散質または該分散質から製造される無機ポリマーを成分とする有機一無機複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機ポリマー中に無機成分を複合化させた有機一無機複合体（有機一無機ハイブリッド、有機一無機複合ポリマーとも言われている。）は、有機ポリマーと無機成分の性質を合わせ持つ新しい性質を有する工業材料と注目されている。

特に、高屈折率を有するプラスチックレンズ用有機一無機複合体を製造する上において、無機成分として酸化チタンを用いることが好ましいと考えられている。

【0003】

酸化チタンゾルを用いた有機一無機複合体の例としては、例えば有機モノマー存在下で、金属アルコキサイドを酸または塩基を触媒として加水分解、脱水縮合させ、得られた金属酸化物を有機モノマーとともに含む有機一無機複合体を重合処理することを特徴とする有機一無機複合ポリマーの製造方法が知られている。

（特許文献1を参照）

【0004】

また、少なくとも、モノマー及びこのモノマーの存在下、金属アルコキサイドを加水分解、脱水縮合することにより得られる、有機基を有していてもよい金属酸化物を含むモノマー組成物である成分Aと成分Aのモノマー組成物と重付加または重縮合可能なモノマーである成分Bとを含むモノマー混合物を重合するコンタクトレンズの製造方法が知られている。(特許文献2を参照)

【0005】

また、透明で均質な金属酸化物ゾルの製造方法として、例えば、1種若しくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解および重合させて金属酸化物前駆体ゾルを製造する方法において、前記金属アルコキシドへの水の添加を-20℃以下の温度で行うことを特徴とする金属酸化物前駆体ゾルの製造方法が記載されている。

(特許文献3を参照)

【0006】

また、一般式 $T_i (OR')_4$ (ここに、 R' は、炭素数1~18の1価の炭化水素基の少なくとも1種を表す。) で表されるテトラアルコキシチタンを、1.0倍モル以上1.7倍モル以下の水を用いて20~90℃の温度下において加水分解し、ついで低沸物を留去することを特徴とするラダー状ポリチタノキサンの製造方法が知られており、このポリチタノキサンは、有機溶媒に可溶であることが知られている。また、上記一般式のテトラアルコキシチタンに対して、0.55倍モルの水を用いて同様の条件で加水分解を行った場合には、鎖状のポリチタノキサンが得られ、同様に、有機溶媒に可溶であることが知られている。(特許文献4を参照)

【0007】

また、微粒子状金属化合物の製造方法として、(a) 水と有機溶媒との混合物と、(b) 加水分解性有機金属化合物及び/またはその錯体とを、該有機金属化合物の加水分解が起こらない温度で混合した後、該混合系を昇温して該有機金属化合物を加水分解させることを特徴とする微粒子金属化合物が知られている。(特許文献5を参照)

【0008】

また、ゾル-ゲル法を利用して金属酸化物の薄膜を基板の表面に形成する方法

として、金属アルコキシドを原料として用い、それを加水分解および重合させて基板酸化物前駆体ゾルを調製し、得られたゾルを基板の表面に塗布し、基板表面に金属酸化物ゲルの薄膜を形成した後、そのゲル膜を適当な温度で加熱処理する方法が知られている。これらの方法のうち、多座配位可能な有機化合物を添加して金属アルコキシドを安定化させることにより、加水分解速度を抑制して成膜可能なゾルを得、該ゾルを用いて上記方法にしたがって成膜する方法を好ましく例示することができる。具体的には、アルミニウム- α -ブロトキシドを出発原料としたアルミナ薄膜の形成では、 β -ジケトンが有効であり、チタンイソプロポキシドを出発原料としたチタニア薄膜の形成では、1, 3-ブタンジオールが有効であり、また β -ジケトンが有効であることがそれぞれ知られている。また、ジルコニウム- n -ブロトキシドを出発原料としたジルコニア薄膜の形成では、ジエチレングリコールの使用が有効であることが知られている。さらに、 β -ジケトンやアルカノールアミンの使用が、 $PbTiO_3$ や $Pb(Zr, Ti)O_3$ などの複合酸化物の合成にも有効であることが知られている。（非特許文献1～6を参照）

【0009】

また、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩などの各種無機塩の加水分解およびアクア錯体を利用した酸化物膜の製造方法が知られており、さらに、複合酸化物としての $In_2O_3-SnO_2$ のゾルの調製のために、金属アルコキシドの代わりに硝酸インジウムと塩化錫とを使用することが知られている。（非特許文献7及び8を参照）

【0010】

【特許文献1】

特開平8-157735号公報

【特許文献2】

特開平11-14949号公報

【特許文献3】

特開平10-298769号公報

【特許文献4】

特開平1-129032号公報

【特許文献5】

特開平1-230407号公報

【非特許文献1】

日本セラミックス協会学術論文誌、97、396（1989）

【非特許文献2】

小柴寿夫、豊橋技術科学大学博士論文、平成5年3月

【非特許文献3】

日本セラミックス協会学術論文誌、97、213（1989）

【非特許文献4】

窯業協会誌、95、942（1987）

【非特許文献5】

ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミックス・ソサイアティ（Journal of American Ceramics Society）、74、1407（1991）

【非特許文献6】

日本セラミックス協会学術論文誌、98、745（1990）

【非特許文献7】

フィジックス・オブ・チン・フィルム（Physics of Thin Film）、5、p87（1969）、アカデミック・プレス（Academic Press）

【非特許文献8】

日本セラミックス協会学術論文誌、102、200（1994）

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平8-157735号公報、特開平11-14949号公報いずれの場合においても、金属アルコキシドを酸もしくは塩基を用いて加水分解、脱水縮合し、溶媒、水、酸または塩基を留去してバルク重合処理しており、用いた水、酸、または塩基を完全に除去することが困難であることから、残存するこれ

らが重合反応に影響するという問題があった。また、特に有機溶媒中での溶液重合行うには、溶液中で金属アルコキシドの加水分解生成物を安定に存在させるために、酸、塩基または分散安定化剤を用いる必要があり、それらは重合を阻害したり生成物の物性に悪影響を及ぼすという問題もあった。さらに、酸化チタンゲルを用いた上記無機-有機複合体は、概して他の金属酸化物ゲルを用いた無機-有機複合体に比して透過率が低い傾向にあり、酸化チタンが加水分解・脱水縮合後の濃縮段階で凝集していることを示唆しているといえる。

【0012】

また、特開平10-298697号公報における透明で均質な金属酸化物ゾルにおいても、pHは酸性領域であり、先と同様の問題があった。

また、上記した多座配位化合物の添加により金属アルコキシドを安定化させて金属アルコキシドの加水分解速度を抑制する方法によれば、均質な成膜用ゾルを容易に調製することができるが、ゾルやゲル膜中に高沸点で分解しにくい有機物が多く共存することになる。この結果、その有機物の除去のためにゲル膜を500°C程度の高温で加熱処理することが必要になる。また、ゲル膜中に多くの有機物が残存するため、ゲル膜を加熱処理すると膜の重量減少が大きくなる。言い換えると、ゲル膜からの有機物の除去によって膜中に多くの気孔が生成され、得られた金属酸化物薄膜の欠陥の原因となる。すなわち、金属酸化物の機械的、光学的、電気的等の各種特性を十分に発揮できないという問題があった。一方、膜中の気孔を除去するためには、その薄膜の緻密化のために余分なエネルギーが必要となってくる。また、上記したように金属塩を用いる方法は、基本的には熱分解法であり、加熱処理後の膜質に多くの問題を生じることになる。

【0013】

また、特開平1-129032号公報に記載されたラダー状のポリチタノキサンでは、微細な粒子径の分散質が得られず均一な有機-無機の複合が困難であるという問題があり、特開平1-230407号公報に記載された微粒子状金属化合物は、粒子径が大きく、有機溶媒には不溶であり、透明性が必要とされる有機-無機複合体が製造できないという問題があった。

【0014】

本発明は、200℃以下の低温度での金属酸化物薄膜の製造、および均質な有機-無機複合体の製造に適した金属酸化物ゾルを提供するとともに、各種機能を有する金属酸化物薄膜および有機-無機複合体、特に高屈折率、高透明性を有する有機-無機複合体を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、3以上の加水分解性基を有する金属化合物に対して、酸、塩基、または分散安定化剤を用いなくとも、用いる水の量、及び水との混合温度を制御することにより、有機溶媒中において安定に分散できる金属酸化物ゾルを製造すること、さらに、このゾルを用いて金属薄膜を成膜すること、ゾル存在下に重合反応し均質な有機-無機複合体を製造することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

すなわち、本発明は、

(1) 有機溶媒中、3以上の加水分解性基を有する金属化合物と該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満の水を、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下に、加水分解開始温度以下で混合し、加水分解開始温度以上に昇温することにより得られてくることを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質に関し、

(2) 3以上の加水分解性基を有する金属化合物を、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下に加水分解して得られた有機溶媒中で凝集せずに安定に分散する部分加水分解物と、該部分加水分解物を製造する際に用いられた水の量と合計した水の量が該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満となる量の水を、有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下に、該金属化合物の加水分解開始温度以下で混合し、該金属化合物の加水分解開始温度以上に昇温することにより得られてくることを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質に関し、

(3) 加水分解開始温度以下の温度が、-50~-100℃の範囲であることを特徴とする(1)または(2)に記載の金属-酸素結合を有する分散質に関する

【0017】

(4) 有機溶媒中、3以上の中加水分解性基を有する金属化合物と該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満の水を、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に、-20℃以下で混合し、-20℃以上に昇温することにより得られてくることを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質に関し、

(5) -20℃以下の温度が、-50～-100℃の範囲であることを特徴とする(4)に記載の金属-酸素結合を有する分散質、

(6) 金属化合物が、金属アルコキシドであることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質、

(7) 金属化合物が、式(I)

【化2】



(式中、Mは、金属原子を表し、Xは加水分解性基を表し、Rは、水素原子または、金属原子と酸素原子を介して結合を形成でき得る加水分解性基を有していてもよい有機基を表し、a+b=mを表し、mは金属原子の原子価を表す。)で表される化合物であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質、

(8) 金属-酸素結合を有する分散質が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に凝集せずに安定に分散している分散質であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質、

(9) 金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに金属-酸素結合を有する分散質に関する。

【0018】

(10) (1)～(9)のいずれかに記載の分散質から製造されることを特徴とする金属酸化物薄膜に関し、

(11) (1)～(9)項のいずれかに記載の分散質を含む溶液を塗布後、20

0°C以下の温度で乾燥することを特徴とする金属酸化物薄膜の製造方法に関し、

(12) 請求項1～9のいずれかに記載の分散質および該分散質から誘導される金属酸化物微粒子種結晶を含む溶液を塗布後、200°C以下の温度で乾燥することを特徴とする金属酸化物薄膜の製造方法に関し、

(13) さらに360nm以下の波長の紫外線を照射することを特徴とする(11)または(12)に記載の金属酸化物薄膜の製造方法に関する。

【0019】

(14) (1)～(9)のいずれかに記載の金属一酸素結合を有する分散質、及び／または前記分散質を出発物質とする無機ポリマーを無機成分とすることを特徴とする有機一無機複合体に関し、

(15) 有機成分が、アクリル系樹脂、ポリチオウレタン系樹脂、エピチオ基含有化合物から得られる樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする(14)に記載の有機一無機複合体、

(16) (14)または(15)に記載の有機一無機複合体を含むことを特徴とする光学材料、

(17) (16)に記載の光学材料からなることを特徴とする光学製品、

(18) 光学製品が、プラスチックレンズであることを特徴とする(17)に記載の光学製品に関する。

【0020】

(19) (1)～(9)のいずれかに記載の金属一酸素結合を有する分散質の存在下、有機モノマーを重合させることを特徴とする(14)または(15)に記載の有機一無機複合体の製造方法に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明における分散質は、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散していることを特徴とする。

この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。また、有機溶媒は、有機物質で分散質を分散できるものであれば特に限定されず、具体的には、メタノール、

エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の塩素系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、また特開平9-208438号公報に記載されている二酸化チタン分散体の分散媒に用いられているメチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロ pentan シロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン等を例示することができ、後述するように、水を用いた加水分解反応を低温で行うためには、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない溶媒が好ましく、具体的には低級アルコール系溶媒、エーテル系溶媒等を好ましく例示することができる。また、これらの溶媒は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0022】

本明細書において使用される酸または塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、後述するように、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されず、酸として具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸、炭酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。また、塩基として、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、アンモニア、ホスフィン等を例示することができる。

【0023】

また、本明細書中において使用される分散安定化剤とは、分散質を分散媒中になるべく安定に分散させるために添加させる成分をいい、解膠剤、保護コロイド

、界面活性剤等の凝結防止剤等を示す。このような作用を有する化合物として、具体的には、キレート性の化合物を例示することができ、分子骨格中に少なくとも1個のカルボキシル基が含まれており、金属に対して強いキレート効果を有するものが好ましく、このような化合物として、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸、またはヒドロキシカルボン酸等を例示することができ、さらに、ピロ磷酸、トリポリ磷酸等を例示することができる。また、同じく金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物として、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサンジオン等を例示することができる。また、その他、脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミンとして、スルバース3000、9000、1700、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk-161、-162、-163、-164（以上、ビックケミー社製）等を例示することができ、特開平9-208438号公報、特開平2000-53421号公報等に記載されているジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコンオイル、アミン変性シリコーン等のシリコーン化合物等を例示することができる。

【0024】

本発明における凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、金属-酸素結合を有する分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。この場合、透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対象試料を有機溶媒とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して好ましくは80～100%の透過率を表す状態をいう。また、本発明の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視

光における高い透過率を得るために、その粒子径を1～100nmの範囲とするのが好ましく、1～50nm、さらには1～10nmの範囲とするのが好ましい。

【0025】

本発明の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法は、

(1) 有機溶媒中、3以上の加水分解性基を有する金属化合物と該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満の水を、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に、加水分解開始温度または-20℃以下で混合し、加水分解開始温度または-20℃以上に昇温する、

(2) 3以上の加水分解性基を有する金属化合物を、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に加水分解して得られた有機溶媒中で凝集せずに安定に分散する部分加水分解物と、該部分加水分解物を製造する際に用いられた水の量と合計した水の量が該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満となる量の水を、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に、該金属化合物の加水分解開始温度以下で混合し、該金属化合物の加水分解開始温度以上に昇温する、

ことを特徴とする。

【0026】

本発明に用いられる3以上の加水分解性基を有する金属化合物は、金属原子に直接または、炭素鎖等の連結基を介して等のどのような形であっても加水分解性基が分子内に3以上有する金属原子含有化合物であれば、特に限定はされない。加水分解性基とは、水と接触して加水分解する官能基、または水存在下で金属原子と酸素原子を介して結合形成し得る官能基を示すこととし、具体的には、ハロゲン原子、アミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、エステル基、カルボキシル基、ホスホリル基、イソシアナート基、シアノ基等を例示することができる。

また、該金属化合物として、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも1種含まれていれば、他の金属化合物、例えば、2の加水分解性基を有する化合物等を含んでいても構わない。

【0027】

上記金属化合物として、具体的には、式（I）で表される化合物を例示することができる。

式（I）中、Mは金属原子を表し、好ましくは金属アルコキシドまたは金属カルボキシレートが合成可能な金属原子、すなわち周期律表第III、IVあるいはV族の3～5価の金属原子であり、具体的にはケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アンチモン、ビスマス、バナジウム、ニオブ、タンタル、ランタノイド、アクチノイドなどの金属原子を例示することができ、好ましくはチタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛等を例示することができる。

【0028】

Rは、水素原子または、金属原子と酸素原子を介して結合を形成でき得る加水分解性基を有していてもよい有機基を表す。加水分解性基として、上記した加水分解性基と同様の官能基を例示することができる。Rとして具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数1～12のアルキル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、プロモプロピル基、プロモオクチル基、トリフロロプロピル基などの炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、グリシドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシルエチル基などの炭素数1～12のエポキシアルキル基；アミノプロピル基、アミノブチル基などの炭素数1～12のアミノアルキル基、フェニル基、ベンジル基などの炭素数6～12の芳香族基、ビニル基、アリル基、アクリルオキシプロピル基、メタクリルオキシプロピル基などの炭素数2～12の感光性基等を例示することができる。

【0029】

式（I）中、Xは、金属原子Mに結合した加水分解性基であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基などの炭素数1～12のアルコキシ基、イミノヒドロキシ基、アミノヒドロキシ基、エノキシ基、アミノ基、カルバモイル基、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子等を例示することができる。

【0030】

式(I)中、 $a + b = m$ を表し、mは金属原子の原子価を表す。分子内に3以上の加水分解性基を有するとは、具体的には、bが3以上の場合、bが2以下であって、加水分解性基を有するRが1以上であり合計で3以上である場合を例示することができる。

また、加水分解に供される金属化合物は、3以上の加水分解性基を有するという条件を満足する化合物であれば、式(I)等で代表される单分子化合物である必要はなく、例えば、式(I)等で表される化合物を同様の方法で加水分解及び縮重合したオリゴマーであっても構わない。

【0031】

式(I)で表される金属化合物として具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブロキシド、ジルコニウムテトラブロキシド、ジルコニウムテトラブロキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブロキシド、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、ジメチルジクロロシラン、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノブロピルトリメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、ベンジルトリエトキシシラン、t-ブチルフェニルジクロロシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、8-ブロモオクチルトリクロロシラン、3-ブロモプロピルトリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチル

ビス（メチルエチルケトキシミン）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を例示することができ、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、チタンテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブロキシド等に代表される金属アルコキシドを好ましく例示することができる。

これらの金属化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0032】

また、前記元素2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られた複合アルコキシド、あるいは、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られた複合アルコキシドであってもよい。さらには、これらを組み合わせて使用することも可能である。

2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られる複合アルコキシドとして具体的には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドと遷移金属のアルコキシドとの反応により得られた複合アルコキシドや、第3B族元素の組合せにより得られる錯塩としての複合アルコキシドを例示することができ、より具体的には、 $BaTi(OR')_6$ 、 $SrTi(OR')_6$ 、 $BaZr(OR')_6$ 、 $SrZr(OR')_6$ 、 $LiNb(OR')_6$ 、 $LiTa(OR')_6$ 、および、これらの組合せ、 $LiVO(OR')_4$ 、 $MgAl_2(OR')_8$ 等を例示することができる。また、 $(R'O)_3SiOAl(OR')_2$ 、 $(R'O)_3SiOTi(OR')_3$ 、 $(R'O)_3SiOZr(OR')_3$ 、 $(R'O)_3SiOB(OR')_2$ 、 $(R'O)_3SiONb(OR')_4$ 、 $(R'O)_3SiOTa(OR')_4$ 等のシリコンアルコキシドとの反応物やその縮重合物をさらに例示することができる。ここで、R'およびR''は、アルキル基を示す。また、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとして、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩などの金属塩とアルコキシドとの反応により得られる

化合物を例示することができる。

【0033】

本発明で用いる水としては、一般水道水、蒸溜水、イオン交換水などを用いることができる。これらのうち、蒸溜水またはイオン交換水が好ましく、特に電気電導度が $2 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水が好ましい。

また、上記水は、有機溶媒により希釈して用いるのが好ましい。そのような有機溶媒としては、金属化合物が水と反応して加水分解しない温度以下の凝固点を有するもの、すなわち凝固点が 0°C 以下、特に -10°C 以下のものが好ましい。

このような有機溶媒としては、金属化合物との反応性を有しないものが好ましく、具体的にはアルコール類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類等を例示することができる。これらの有機溶媒のさらに詳細な具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、ベンジルアルコール、メチルシクロヘキサノール、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレンジリコール、オクチレンジリコール、ヘキサントリオール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、ギ酸ブチル、ギ酸ベンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ベンチル、酢酸ヘキシル、酢酸ベンジル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルブチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ペンチル、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブトキシエタン、ジエチレンジリコールジメチルエーテル、ジエチレンジリコールジエチルエーテル、ジエチレンジリコールジブチルエーテル、メチラール、アセタール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、トルエン、キシレン、エチ

ルベンゼン、クメン、ミシチレン、テトラリン、ブチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、クロロプロパン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、クロロブタン、クロロベンタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、プロモメタン、プロモエタン、プロモプロパン、プロモベンゼン、クロロブロモメタンなどを挙げることができる。これらのうち、アルコール類、エステル類および炭化水素類が好ましく、特にブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、トリメチルヘキサノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ペンタン、ヘキサン、キシレンなどが好ましい。また、前記有機溶媒は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。水と有機溶媒とが均一に溶解混合する場合には、そのまま使用することができる。また、水と有機溶媒とが均一に混合しない場合には、攪拌処理、超音波処理などの方法で均一に分散して使用することができる。希釈する有機溶媒の使用量は、水1重量部に対し、2～100重量部の範囲が好ましい。

【0034】

使用する水の量は、該金属化合物のモル数に対して、0.5倍モル以上、2倍モル未満の範囲である。0.5倍モル未満では、加水分解及び縮重合が均一に進行せず、式(I)等で表される金属化合物が未反応のまま残る場合があり、均質で稠密な膜を形成できない。また、2倍モル以上では、加水分解及び縮重合過程において、ゲル化または粒子の凝集がおこり、やはり、均質で稠密な膜を形成することができない。

【0035】

加水分解に供する金属化合物として、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下に加水分解して得られた有機溶媒中で凝集せずに安定に分散する部分加水分解物を用いた場合には、部分加水分解に使用した水の量と

、部分加水分解生成物の加水分解に用いる水の量の合計が、該金属化合物のモル数に対して、0.5倍モル以上、2.0倍モル未満となる水の量を、加水分解開始温度以下で混合する。上記部分加水分解生成物は、有機溶媒中で凝集せずに安定に分散する性質を有すれば、特に限定されず、具体的には、特開平1-129032号公報に比較試料C-2として記載されているポリチタノキサン等を例示することができ、その製造方法は特に限定されないが、本発明の分散質を製造する方法と同様の方法を用いるのが好ましい。

【0036】

水との混合工程は、有機溶媒中で行うのが好ましく、そのような有機溶媒として、水と混合して用いる有機溶媒と同様のものを具体的に例示することができ、中でも、特に、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒を好ましく例示することができる。

【0037】

有機溶媒の使用量は、該金属化合物100重量部に対し、好ましくは10~5,000重量部、さらに好ましくは100~3,000重量部であり、10重量部未満では生成する微粒子が結合した状態で成長し、粒径制御が困難になる場合があり、一方5,000重量部を超えると溶液が希薄すぎて、微粒子の生成が困難な場合がある。

【0038】

本発明において、該金属化合物と水を混合する温度は、該金属化合物の加水分解開始温度以下または-20℃以下であるのが好ましい。この場合加水分解開始温度とは、該金属化合物と水が接触した際に、加水分解が進行する最下限温度である。具体的には、特開平1-230407号公報に記載されている加水分解開始温度を例示することができる。加水分解開始温度以下の温度は、溶液が凝固しない範囲の温度であれば、特に限定されないが、特に-50~-100℃の範囲の温度であることが好ましい。加水分解開始温度以下で水と混合した後、加水分解開始温度以上に昇温して反応を行うのが好ましい。場合によって、溶媒還流温度まで、昇温して反応を行うこともできる。

以上のような方法で得られた金属化合物の構造は、定かではないが、用いた有

機溶媒中において凝集することなく、溶解もしくは均一に分散しており、透明な溶液を形成している。膜を成形する場合には、この溶液をそのまま用いることができるし、適当な溶媒で希釈して、溶媒を留去して溶媒のない状態で、また溶媒を留去した後別の溶媒に再溶解または再分散して用いることができる。

【0039】

加水分解開始温度以下、または-20℃以下といった低温で水との混合を行うことにより、多座配位化合物等の分散安定化剤を添加して加水分解物を安定化させることなく、加水分解性基を有する金属化合物を高濃度で加水分解・縮重合反応を行うことが可能となり、多座配位化合物等の不要な有機物を含有しない高濃度の分散液を得ることができる。この結果、この分散液を用いると、有機物含有量の少ないゲル膜、ゲルファイバー、バルクゲルなどが得られ、加熱処理などによりそれらのゲルから有機物を脱離させたときに、得られた成形体における微細組織の破壊や残留気孔量を低減させることができる。

【0040】

上記金属化合物と水の混合方法は、金属化合物の有機溶媒溶液に有機溶媒で希釈した水を添加する方法、水が懸濁または溶解した有機溶媒中に、金属化合物、またはその有機溶媒の希釈溶液を添加する方法、いずれの方法でも行うことができるが、水を後から添加する方法が好ましい。

【0041】

上述の様にして調製された金属-酸素結合を有する分散質は、有機溶媒溶液中の該分散質の金属酸化物換算重量濃度が、加水分解前の金属化合物の金属酸化物換算重量濃度に対して1.2倍以上さらには1.4倍以上であっても、溶媒中に安定に分散していることを特徴とする。これは、有機溶媒中に金属-酸素結合を有する分散質が高濃度に分散した溶液を、さらに、室温以上、好ましくは80℃以下で有機溶媒を留去してさらに高濃度の状態においても、分散質粒子が凝結せず、有機溶媒を再度添加しても、均質で透明な分散液となる。

【0042】

以上述べたようにして調製された金属-酸素結合を有する分散質、及び／または前記分散質を出発物質とする無機ポリマーから、金属酸化物薄膜及び有機-無

機複合体を製造することができる。

金属酸化物薄膜の製造方法については、前記分散質を含む溶液を、塗布後、200℃以下の温度で乾燥することを特徴とする。

前記分散質を含む溶液中の分散質の濃度は、塗布方法、目的とする膜厚によつても異なるが、基板上に塗布可能な濃度であれば特に制限されず、具体的には、酸化物に換算した重量で5～50重量%の範囲が好ましい。

溶液に用いる溶媒としては、前記分散質を分散させるのに用いた溶媒と同様の溶媒を例示することができ、特に前記分散質を分散させるのに用いた溶媒と同一の溶媒を用いるのが好ましいが、分散質の分散性に影響を与えない溶媒であれば、異なる溶媒を用いることもできる。

【0043】

前記分散質を含む溶液には、必要に応じて他の成分を添加することができる。他の成分としては、具体的には、水ガラス、コロイダルシリカ、ポリオルガノシロキサンなどのケイ素化合物、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウムなどのリン酸塩、重リン酸塩、セメント、石灰、セッコウ、ほうろう用フリット、グラスライニング用うわぐすり、プラスターなどの無機系接着剤、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂などの有機系接着剤などが挙げられ、これらの接着剤を単一または2種以上を組み合わせて用いることができる。特に、接着強度の観点から無機系接着剤、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーが好ましい。セメントとしては、例えば早強セメント、普通セメント、中庸熱セメント、耐硫酸塩セメント、ホワイト（白色）セメント、油井セメント、地熱井セメントなどのポルトランドセメント、フライアッシュセメント、高硫酸塩セメント、シリカセメント、高炉セメントなどの混合セメント、アルミナセメントなどを用いることができる。プラスターとしては、例えばセッコウプラスター、石灰プラスター、ドロマイドプラスターなどを用いることができる。フッ素系ポリマーとしては、例えばポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化三フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレン-六フッ化プロピレンコポリマー、エチレン-ポリ四フッ化エチレンコポリマー、エチレン-塩化三フッ化エチ

レンコポリマー、四フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマーなどの結晶性フッ素樹脂、パーフルオロシクロポリマー、ビニルエーテルーフルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステルーフルオロオレフィンコポリマーなどの非晶質フッ素樹脂、各種のフッ素系ゴムなどを用いることができる。特に、ビニルエーテルーフルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステルーフルオロオレフィンコポリマーを主成分としたフッ素系ポリマーが分解・劣化が少なく、また、取扱が容易であるため好ましい。シリコン系ポリマーとしては、直鎖シリコン樹脂、アクリル変性シリコン樹脂、アクリルーシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、各種のシリコン系ゴムなどを用いることができる。

【0044】

前記分散質と上記例示した他の成分の比率は、分散質の比率が両者の合計に対して重量%で、5～98%、好ましくは20～98%、より好ましくは50～98%、もっとも好ましくは70～98%である。前記分散質を含む溶液には、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、界面活性剤、架橋剤、分散剤、充填剤などを配合させることができる。架橋剤としては、イソシアネート系、メラミン系などの通常の架橋剤を、分散剤としては、カップリング剤などを使用することができる。

【0045】

基体に前記分散質を含む溶液を塗布する方法として具体的には、スピンドルコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法等の公知の方法がいずれも使用することができる。大量生産を安価に行うためには、ロールコート法が好ましい。特に、バーを用いる方法、ギーサーを用いる方法は好ましい方法である。また、パターニングを塗布時にできるという点で、スクリーン印刷法やオフセット印刷法も好ましい。塗布量は、得られる薄膜の用途によって異なるが、一般的には溶媒以外の有効成分塗量として0.1～10m^{1/m²}である。より好ましくは、0.2～7m^{1/m²}であり、さらに好ましくは0.4～5m^{1/m²}である。

【0046】

基体としては、セラミックス、ガラスなどの無機材質の物品、プラスチック、ゴム、木、紙などの有機材質の物品、アルミニウムなどの金属、鋼などの合金などの金属材質の物品を用いることができる。基体の大きさや形には特に制限されず、平板、立体物、フィルム等いずれも使用することができる。また、塗装した物品でも用いることができる。なかでもプラスチックのフィルムが好ましく、例としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ニトロセルロース、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエチレン被覆紙、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）などを用いることができる。また、これらの支持体には温度や湿度の変化によって寸法が変化する、いわゆる寸度安定性を向上する目的で、ポリ塩化ビニリデン系ポリマーを含む防水層を設けてもよい。さらに、ガスバリアーの目的で、有機及び／又は無機化合物の薄膜を設けてもよい。有機薄膜の例としてはポリビニルアルコール、ポリ（エチレン- co -ビニルアルコール）等があげられ、無機化合物の例としては、シリカ、アルミナ、タルク、バーミキュライト、カオリナイト、雲母、合成雲母等が挙げられる。また、その他諸機能のため基板中に各種有機及び／又は無機添加物が加えられていてもよい。

【0047】

塗布被膜の加熱は溶媒の乾燥とともに、前記分散質の加水分解および脱水縮合等のために行われる。塗布後の加熱条件は、基板にダメージをあたえないために、200℃以下の低温で行われることが好ましい。好ましくは、20～100℃で行われる。さらに好ましくは、30～80℃で行われる。加熱時間は、特に限定されるものではないが、通常1分～120時間の間で適宜行われる。

本発明において、形成された薄膜の機械的強度が要求される時には、この薄膜の上に保護膜を形成すればよい。この保護膜を形成する際には、通常の保護膜形成用塗布液、例えばアルコキシシラン加水分解物を含むシリカ系被膜形成用塗布液が用いられる。

【0048】

本発明において、結晶化を必要とする金属酸化物薄膜の場合、金属一酸素結合

を有する分散質を含有する塗布液に、目的とする金属酸化物微粒子種結晶が添加されていることが好ましい。金属酸化物微粒子種結晶の添加割合は、好ましくは、前記分散質からゾルが生成した場合のゾル重量の10～90重量%であり、特に好ましくは10～80重量%である。後に述べるように、本発明においては、光照射により金属酸化物が結晶化する場合があるが、この場合は、種結晶が添加されていることにより、金属酸化物の結晶化がさらに促進する。

【0049】

種結晶の大きさは任意であるが、透過率の観点から球換算で0.1μm以下が好ましい。

加える種結晶は目的とする金属酸化物そのものでなくとも、結晶形が同じ、及び／又は格子定数が近い値をとるものなど、ヘテロエピタキシャルに都合の良いものを使用することもできる。例えば、ITO薄膜を作成する場合、酸化インジウムを種結晶として用いることができる。

上述の種結晶は、市販品を用いても、合成したもの用いてもよい。金属酸化物薄膜がITOの場合、市販品では三菱マテリアル製、住友金属鉱山製のものなどを用いることができる。合成法については、ゾルーゲル法、水熱合成の他通常の焼結などが挙げられる。ゾルーゲル法については、「ゾルーゲル法の科学、作花済夫、アグネ承風社、1988」、「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術、技術情報協会編、1994」や「ゾルーゲル法の現状と展望、山根正之監修、技術情報サービス懇談会【ATIS】ゾルーゲル法リポート刊行会、1992」などに詳しく記述されている。

【0050】

本発明の薄膜形成方法においては、塗布膜の加熱時及び／又は加熱後に、光照射するのが好ましい。塗布被膜に紫外光もしくは可視光を照射する光源は、150nm～700nmの波長の光を発生する限りにおいてどんなものを用いてもよい。例えば、超高压水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、ナトリウムランプなどが挙げられる。好ましくは、超高压水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプである。また、フォトマスクを併用することによって透明導電性パターンが形成できる。また

、レーザー発振装置を使用することもできる。レーザー発振装置としては、エキシマレーザー、アルゴンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー、色素レーザー等が挙げられる。レーザー光を用いた場合、照射部分以外は金属酸化物と成らないので、塗布時にスクリーン印刷等を用いることなくパターン形成ができる。また、シンクロトロン放射光を利用することもできる。

【0051】

これらの装置は、照射したい波長を考慮して選ぶことができる。前記分散質を含む塗布液の反応を行った場合、金属酸化物の生成とともに、金属水酸化物も残る場合があり、その場合には金属-OH結合の吸収を考慮して、400 nm以下の紫外光含む光を発生する装置を用いるとよい。更に、脱水反応が進行して、メタロキサンネットワークが形成した場合、金属-O-金属結合の吸収は、金属-OH結合より短波長であるが、金属-O-金属結合を活性化することができる波長の光照射によって、金属酸化物の結晶化が促進する。照射時間は、特に限定されるものではないが、通常1分～120時間の間で適宜行われる。

【0052】

本発明において、光照射プロセスでの雰囲気は自由であるが、ある程度の還元雰囲気で行うことは好ましい。ある程度の還元雰囲気下では酸素欠陥の増大によるキャリアー密度の増大及び／又は粒界への酸素分子の吸着が抑制されたものと考えられる。

一方、光照射によって分解する高沸点低分子量溶媒を使用してもよい。このような例としてイソホロン、酢酸ベンジルが挙げられる。

【0053】

また、前記分散質を含有する溶液に添加できるものとして、光照射を行う場合は、光崩壊樹脂なども用いることができる。例えば、ポリメチルビニルケトン、ポリビニルフェニルケトン、ポリスルホン、p-ジアゾジフェニルアミン・バラホルムアルデヒド重縮合物等のジアゾニウム塩類、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸イソブチルエステルなどのキノンジアジド類、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニルメチルシラン、ポリメチルイソプロペニル

ケトンなどが挙げられる。上記樹脂の場合、金属化合物100重量部あたり0～1000重量部の割合で使用することが望ましい。さらに、光照射を行う場合に、照射光波長と前記分離質の吸収波長が異なる場合に、光増感剤を加えるといい。

【0054】

有機一無機複合体中、有機成分としては、特に限定されることはなく、付加重本発明の分散質を用いた有機一無機複合体中、有機成分としては特に限定されることではなく、付加重合体、重付加体、重縮合体いずれも樹脂を用いることができ、具体的には以下に例示することができる。

アクリル系樹脂としては、次に記すモノマーを原料とし、これを重合したものが挙げられる。単官能メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸トリシクロ[5,2,1,0]デカニル、メタクリル酸3,3,3-トリフロロエチル等が挙げられ、また多官能メタクリル酸エステルとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。また単官能アクリル酸エステルとして、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸トリシクロ[5,2,1,0]デカニル、アクリル酸3,3,3-トリフロロエチル等が挙げられ、多官能アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、

ペンタエリスリトールトリアクリレート等が挙げられる。さらに、上述のアクリル又はメタクリル化合物と共に重合可能なモノマーとして、ステレン、メチルステレン、ジメチルステレン、クロルステレン、ジクロルステレン、ブロムステレン、p-クロルメチルステレン、ジビニルベンゼン等の核置換ステレンや α -メチルステレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、N-置換マレイミドなどがあり、これらと上述のアクリル又はメタクリル化合物との共重合体も、アクリル系樹脂に該当する。

【0055】

また、ラジカルまたはカチオン重合可能な有機モノマーが好ましく、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合および尿素結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含有する有機モノマーが特に好ましい。このような有機モノマーのうち、ラジカル重合可能な有機モノマーの具体例としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド誘導体、(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン、(メタ)ウレタンアクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリレートとイソシアネートとの付加体などが挙げられる。ここで(メタ)アクリルアミドとは、メタクリルアミドとアクリルアミドの両者を、また(メタ)アクリレートとは、メタクリレートとアクリレートの両者を示す。

【0056】

一方、上記有機モノマーのうち、カチオン重合可能なモノマーとしては、重合官能基としてエポキシ環、ビニルエーテル結合、オルトスピロ環を有する化合物が挙げられ、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0057】

また上記必須有機モノマーとともに、任意有機モノマーを、得られるポリマーの改質のために用いてもよく、この種の任意有機モノマーは、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合を有していてもいなくてもよい。但し、この任意有機モノマーは、その重合様式(ラジカル重合、カチオン重合)が上記必須モノマーと同一でなければならない。

【0058】

ポリ(チオ)ウレタン系樹脂とは、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物またはポリヒドロキシ化合物との反応により得られるポリチオウレタンまたはポリウレタン系樹脂のことをいう。

ポリイソシアネート化合物としては、特に限定されず、その具体例としては、以下のものを挙げることができる。

(i) 水添2, 6-トリレンジイソシアネート、水添メタおよびパラフェニレンジイソシアネート、水添2, 4-トリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添メタキシリレンジイソシアネート、水添パラキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、ノルボルナンジイソシアナートなどの脂環族イソシアネート化合物、

【0059】

(ii) メタおよびパラフェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メタおよびパラキシリレンジイソシアネート、メタおよびパラテトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 6-ナフタリンジイソシアネート、1, 5-ナフタリンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼンなどの芳香環を有するイソシアネート化合物(好ましいものは2, 4-および2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、メタテトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 6-ナフタリンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼンなど)、

【0060】

(iii) ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュウレット反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体、リジンジイソシアネート、2-イソシアナトメチル-2, 6-ジイソシアナトカプロナート、1, 6, 11-ウンデ

カントリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの脂環、芳香環を有していないイソシアネート化合物、

【0061】

(i v) ジフェニルジスルフィド-4, 4' -ジイソシアナート、2, 2' -ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5' -ジイソシアナート、3, 3' -ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5' -ジイソシアナート、3, 3' -ジメチルジフェニルジスルフィド-6, 6' -ジイソシアナート、4, 4' -ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5' -ジイソシアナート、3, 3' -ジメトキシジフェニルジスルフィド-4, 4' -ジイソシアナート、4, 4' -ジメトキシフェニルジスルフィド-3, 3' -ジイソシアナート、ジフェニルスルホン-4, 4' -ジイソシアナート、ジフェニルスルホン-3, 3' -ジイソシアナート、ベンジリデンスルホン-4, 4' -ジイソシアナート、ジフェニルメタンスルホン-4, 4' -ジイソシアナート、4-メチルジフェニルメタンスルホン-2, 4' -ジイソシアナート、4, 4' -ジメトキシジフェニルスルホン-3, 3' -ジイソシアナート、3, 3' -ジメトキシ-4, 4' -ジイソシアナトジベンジルスルホン、4, 4' -ジメチルジフェニルスルホン-3, 3' -ジイソシアナート、4, 4' -ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3, 3' -ジイソシアナート、4, 4' -ジメトキシベンゼンエチレンジスルホン-3, 3' -ジイソシアナート、4, 4' -ジクロロジフェニルスルホン-3, 3' -ジイソシアナート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4' -イソシアナート、4-メチル-3-イソシアナトフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4' -イソシアナトフェノールエステル、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニルアニリド-3' -メチル-4' -イソシアナート、ジベンゼンスルホニルエチレンジアミン-4, 4' -ジイソシアナート、4, 4' -ジメトキシベンゼンスルホニルエチレンジアミン-3, 3' -ジイソシアナート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニルアニリド-4-メチル-3' -イソシアナート、チオフェン-2, 5-ジイソシアナート、チオフェン-2, 5-ジイソシアナトメチル、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアナート、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアナトメチル、1, 4-ジチアン-2,

3-ジイソシアナトメチル、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアナトメチル、1, 4-ジチアン-2-イソシアナトメチル-5-イソシアナトプロピル、1, 3-ジチオラン-4, 5-ジイソシアナート、1, 3-ジチオラン-4, 5-ジイソシアナトメチル、1, 3-ジチオラン-2-メチル-4, 5-ジイソシアナトメチル、1, 3-ジチオラン-2, 2-ジイソシアナトエチル、テトラヒドロチオフェン-2, 5-ジイソシアナート、テトラヒドロチオフェン-2, 5-ジイソシアナトメチル、テトラヒドロチオフェン-2, 5-ジイソシアナトエチル、テトラヒドロチオフェン-3, 4-ジイソシアナトメチル等の硫黄含有イソシアネート化合物。

【0062】

ポリチオール化合物としては以下のものを挙げることができる。

(i) メタンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 1-プロパンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、2, 2-プロパンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、テトラキス（メルカプトメチル）メタン、1, 1-シクロヘキサンジチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジチオール、3, 4-ジメトキシブタン-1, 2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2, 3-ジチオール、1, 1-ビス（メルカプトメチル）シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、2, 3-ジメルカプトコハク酸（2-メルカプトエチルエステル）、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール（2-メルカプトアセテート）、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール（3-メルカプトアセテート）、ジエチレングリコールビス（2-メルカプトアセテート）、ジエチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、1, 2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 2-ビス（メルカプトメチル）-1, 3-プロパンジチオール、ビス（2-メルカプトエチル）エーテル、エチレングリコールビス（2-メルカプトアセテート）、エチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペン

タエリスリトルテトラキス（2-メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトルテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、1, 2-ビス（2-メルカプトエチルチオ）-3-メルカプトプロパン、テトラメチロールメタンテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）等の脂肪族チオール、

【0063】

(i i) 1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 3-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 3-ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 2-ビス（メルカプトメトキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（メルカプトメトキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（メルカプトメトキシ）ベンゼン、1, 2-ビス（メルカプトエトキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（メルカプトエトキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（メルカプトエトキシ）ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（メルカプトメトキシ）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（メルカプトメトキシ）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトメトキシ）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（メルカプトエトキシ）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（メルカプトエトキシ）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトエトキシ）ベンゼン、1, 2, 3-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス（メルカプトエチル）ベンゼン

、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジル、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタンチオール、1, 3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、1, 3-ジフェニルプロパン-2, 2-ジチオール、フェニルメタン-1, 1-ジチオール、2, 4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタン等の芳香族チオール、

【0064】

(i i i) 2, 5-ジクロロベンゼン-1, 3-ジチオール、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、3, 4, 5-トリプロム-1, 2-ジメルカプトベンゼン、2, 3, 4, 6-テトラクロル-1, 5-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換芳香族チオール、

(i v) 1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベ

ンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化物等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する芳香族チオール、

【0065】

(v) ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピル)メタン、1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1, 2-(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 2-(3-メルカプトプロピル)エタン、1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパン、2-メルカプトエチルチオ-1, 3-プロパンジチオール、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィド

ビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシメチルジスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシエチルジスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシエチルジスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、2-メルカプトエチルエーテルビス（2-メルカプトアセテート）、2-メルカプトエチルエーテルビス（3-メルカプトプロピオネート）、チオグリコール酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、チオジプロピオン酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、4, 4'-チオジブチル酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、ジチオジグリコール酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、ジチオジプロピオン酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、4, 4'-ジチオジブチル酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、チオジグリコール酸ビス（2, 3-ジメルカプトプロピルエステル）、チオジプロピオン酸ビス（2, 3-ジメルカプトプロピルエステル）、ジチオジグリコール酸ビス（2, 3-ジメルカプトプロピルエステル）、ジチオジプロピオン酸（2, 3-ジメルカプトプロピルエステル）、4-メルカプトメチル-3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジチオール、ビス（メルカプトメチル）-3, 6, 9-トリチア-1, 11-ウンデカンジチオール、ビス（1, 3-ジメルカプト-2-プロピル）スルフィド等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族チオール、

【0066】

(v i) 3, 4-チオフェンジチオール、テトラヒドロチオフェン-2, 5-ジメルカプトメチル、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス（2-メルカプトアセテート）、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス（3-メルカプトプロピオネート）等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物。

【0067】

ポリヒドロキシ化合物としては以下のものが挙げられる。

(i) エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジ

プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1, 2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジオール、スピロ[3, 4]オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、等の脂肪族ポリオール、(i i)ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、テトラブロムビスフェノールA等の芳香族ポリオール、

【0068】

(i i i) 上記(i)または(ii)のポリヒドロキシ化合物とエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、(i v)ビス-[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル]スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ-(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1, 2-ビス-(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオール、ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラブロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 3-ビ

ス（2-ヒドロキシエチルチオエチル）-シクロヘキサンなどの硫黄原子を含有したポリオール。

【0069】

ポリ(チオ)ウレタン樹脂中、レンズ基材として使用されるものは従来より知られており、これを開示をしている具体的な公知刊行物例として、例えば、特開昭58-127914号公報、特開昭57-136601号公報、特開平01-163012号公報、特開平03-236386号公報、特開平03-281312号公報、特開平04-159275号公報、特開平05-148340号公報、特開平06-065193号公報、特開平06-256459号公報、特開平06-313801号公報、特開平06-192250号公報、特開平07-063902号公報、特開平07-104101号公報、特開平07-118263号公報、特開平07-118390号公報、特開平07-316250号公報、特開昭60-199016号公報、特開昭60-217229号公報、特開昭62-267316号公報、特開昭63-130615号公報、特開昭63-130614号公報、特開昭63-046213号公報、特開昭63-245421号公報、特開昭63-265201号公報、特開平01-090167号公報、特開平01-090168号公報、特開平01-090169号公報、特開平01-090170号公報、特開平01-096208号公報、特開平01-152019号公報、特開平01-045611号公報、特開平01-213601号公報、特開平01-026622号公報、特開平01-054021号公報、特開平01-302202号公報、特開平01-295201号公報、特開平01-295202号公報、特開平02-802号公報、特開平02-036216号公報、特開平02-058517号公報、特開平02-167330号公報、特開平02-270859号公報、特開平03-84031号公報、特開平03-084021号公報、特開平03-124722号公報、特開平04-78801号公報、特開平04-117353号公報、特開平04-117354号公報、特開平04-256558号公報、特開平05-78441号公報、特開平05-273

401号公報、特開平05-093801号公報、特開平05-080201号公報、特開平05-297201号公報、特開平05-320301号公報、特開平05-208950号公報、特開平06-072989号公報、特開平06-256342号公報、特開平06-122748号公報、特開平07-165859号公報、特開平07-118357号公報、特開平07-242722号公報、特開平07-247335号公報、特開平07-252341号公報、特開平08-73732号公報、特開平08-092345号公報、特開平07-228659号公報、特開平08-3267号公報、特開平07-252207号公報、特開平07-324118号公報、特開平09-208651号公報などが挙げられる。これらの公報に開示されているポリイソシアネート化合物、ポリチオール化合物、ポリヒドロキシ化合物は、本発明でいうポリ（チオ）ウレタン樹脂を製造するための原料モノマーとして使用することができる。

【0070】

ジエチレングリコールビスアリルカーボネートを主成分とする樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートの単独重合体、及びジエチレングリコールビスアリルカーボネートと、共重合可能なモノマーとを反応させてなる共重合体が挙げられる。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと共重合可能なモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル等の単官能メタクリル酸エステルが挙げられ、また、多官能メタクリル酸エステルとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。また、ア

クリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸イソボルニル、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン等のアクリル酸エステル、さらに、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、p-クロルメチルスチレン、ジビニルベンゼン等の核置換スチレンや α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、N-置換マレイミド、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート等が挙げられる。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと他のモノマーとの共重合体は知られており、その例として、特開昭54-41965号公報、特開昭51-125487号公報、特再平01-503809号公報などに記載されたものが挙げられる。

【0071】

エピチオ基含有化合物から得られる樹脂とは、エピチオ基を有するモノマーまたは該モノマーを含むモノマー混合物を原料とし、これを重合してなる樹脂をいい、エピチオ基を有するモノマーの具体例としては、以下のものが挙げられる。

(i) 1, 3および1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1, 3および1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィドなどの脂環族骨格を有するエピスルフィド化合物、

【0072】

(ii) 1, 3および1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 3および1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、ビス[

4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィン、4,4-ビス(β -エピチオプロピルチオ)ビフェニルなどの芳香族骨格を有するエピスルフィド化合物、

【0073】

(i i i) 2,5-ビス(β -エピチオプロピルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス(β -エピチオプロピルチオエチルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)-1,4-ジチアン、2,3,5-トリ(β -エピチオプロピルチオエチル)-1,4-ジチアンなどのジチアン環骨格を有するエピスルフィド化合物、

(i v) 2-(2- β -エピチオプロピルチオエチルチオ)-1,3-ビス(β -エピチオプロピルチオ)プロパン、1,2-ビス[(2- β -エピチオプロピルチオエチル)チオ]-3-(β -エピチオプロピルチオ)プロパン、テトラキス(β -エピチオプロピルチオメチル)メタン、1,1,1-トリス(β -エピチオプロピルチオメチル)プロパン、ビス-(β -エピチオプロピル)スルフィド、ビス-(β -エピチオプロピル)ジスルフィドなどの脂肪族骨格を有するエピチオ化合物。

【0074】

また、エピチオ基含有化合物から得られる樹脂のうち、プラスチックレンズ基材として用いられるものは従来知られており、その具体例としては、特開平09-071580号公報、特開平09-110979号公報、特開平09-255781号公報、特開平03-081320号公報、特開平11-140070号公報、特開平11-183702号公報、特開平11-189592号公報、特開平11-180977号公報、特再平01-810575号公報等に記載されたものが挙げられる。

【0075】

また、他の例として、分子内に(チオ)ウレタン構造を有するラジカル重合体を例示することができ、具体的には、分子中に少なくとも2個のメルカプト基を

有する炭素数3～6の直鎖状アルカン化合物と分子中に少なくとも1個のイソシアネート基および少なくとも1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物を反応させることにより得られるモノマーを用いたラジカル重合体を例示することができる。なお、（メタ）アクリロイル基はアクリロイル基とメタクリロイル基の両方を意味する。

【0076】

以上のようなチオウレタン結合をもつラジカル重合性化合物の原料の1つである分子中に少なくとも2個のメルカプト基を有する炭素数3～6の直鎖状アルカン化合物の例としては、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、1, 2, 3-トリメルカプトブタン、1, 2, 4-トリメルカプトブタン、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトブタン、1, 2, 3-トリメルカプトペンタン、1, 2, 4-トリメルカプトペンタン、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトペンタン、1, 2, 3-トリメルカプトヘキサン、1, 2, 4-トリメルカプトヘキサン、1, 2, 5-トリメルカプトヘキサン、2, 3, 4-トリメルカプトヘキサン、2, 3, 5-トリメルカプトヘキサン、3, 4, 5-トリメルカプトヘキサン、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトヘキサン、1, 2, 3, 5-テトラメルカプトヘキサン、1, 2, 4, 5-テトラメルカプトヘキサン、2, 3, 4, 5-テトラメルカプトヘキサン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメルカプトヘキサンを挙げることができるが、これらの中で特に得られる光学材料の性能および入手の容易さなどの点から、1, 2, 3-トリメルカプトプロパンが好ましい。

【0077】

もう1つの原料である少なくとも分子中に1個のイソシアネート基と少なくとも1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物の例としては、アクリロイルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、2-イソシアナトエチルアクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトプロピルアクリレート、2-イソシアナトプロピルメタクリレートなどが挙げられるが、これらの中で、特に得られる光学材料の性能および入手の容易さなどの点から、2-イソシアナトエチルメタクリレートが好ましい。上で例示したものは、1個のイソシアネート基と1個の（メタ）アクリロイル基を有するものであるが、2個

以上のイソシアネート基を有するものでもよく、また2個以上の（メタ）アクリロイル基を有するものでもよい。

【0078】

また、上記有機一無機複合体を光学材料として用いる場合はその物性を適宜改良するために、前記重合性化合物以外に、例えば、ラジカル重合可能な有機モノマーを用いた場合には、ラジカル重合性基を有し、かつ上記化合物と共に重合可能なラジカル重合性化合物を1種もしくは2種以上含んでいてもよく、このラジカル重合性化合物としては、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレンジグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルクリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールビスグリシジル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、2, 5-ビス（2-チア-3-ブテニル）-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス（（メタ）アクリロイルチオメチル）-1, 4-ジチアンなどが挙げられ、特に好ましくは、2, 5-ビス（2-チア-3-ブテニル）-1, 4-ジチアンが挙げられる。なお、上記（メタ）アクリレートは、アクリレートとメタクリレートの両方を意味し、（メタ）アクリロキシ基は、アクリロキシ基とメタクリロキシ基の両方を意味する。

【0079】

重合反応は、有機モノマーがラジカルまたはカチオン重合可能な有機モノマーの場合、公知のラジカルまたはカチオン重合開始剤を、また、有機モノマーが、重付加、または重縮合可能な有機モノマーの場合、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、4, 4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン等のアミン化合物、またはジメチルスズジクロライド、ジメチルスズビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズマレートポリマー、ジブチルスズジリシノレート、ジブチルスズビス(ドデシルメルカプチド)、ジブチルスズビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジオクチルスズジクロライド、ジオクチルスズマレート、ジオクチルスズマレートポリマー、ジオクチルスズビス(ブチルマレート)、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジリシノレート、ジオクチルスズジオレート、ジオクチルスズジ(6-ヒドロキシ)カプロエート、ジオクチルスズビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジドデシルスズジリシノレート、オレイン酸銅、アセチルアセトン酸銅、アセチルアセトン酸鉄、ナフテン酸鉄、乳酸鉄、クエン酸鉄、グルコン酸鉄、オクタン酸カリウム、チタン酸2-エチルヘキシル等の有機金属化合物を添加して重合を行う。前記重付加、または重縮合反応の触媒中、特に、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズジラウレートが好ましく、またこれらの触媒は単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0080】

光ラジカル重合を行う場合は、反応性向上のために、ベンゾフェノン、4, 4-ジエチルアミノベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アシルフォスフィンオキサイド等の公知の増感剤を添加することも

できる。

【0081】

前記重合反応は、溶液重合、またはバルク重合いずれでも行うことができ、有機成分、無機成分の混合物を、加熱または光照射を行うことにより重合を行うことができる。

有機一無機複合体の製造方法としては、

(1) 有機ポリマー、金属アルコキシド等の金属化合物から調製された本発明の金属一酸素結合を有する分散質を有機溶媒中、またはバルクで混合し、成形加工する方法、

(2) 有機溶媒中、金属アルコキシド等の金属化合物から本発明の金属一酸素結合を有する分散質を調製し、有機モノマーを添加し、溶液重合、またはバルク重合を行い成形加工する方法、

(3) 有機溶媒中、金属アルコキシド等の金属化合物と有機モノマーを混合し、水を添加して加水分解を行い有機モノマーと本発明の金属一酸素結合を有する分散質の混合物を調製し、溶液重合、またはバルク重合を行い成形加工する方法、

(4) 有機ポリマーと金属アルコキシド等の金属化合物を有機溶媒中に混合し、水を添加して加水分解を行い、成形加工する方法、

(5) 金属アルコキシド等の金属化合物から調製された本発明の金属一酸素結合を有する分散質を含む有機溶媒中に有機ポリマーを含む有機溶媒を滴下混合し成形加工する方法、

(6) 有機モノマーからオリゴマーと調製し、予め調製した金属アルコキシド等の金属化合物から本発明の金属一酸素結合を有する分散質と混合し、溶液重合、またはバルク重合を行い、成形加工する方法、

等を例示することができ、特に(2)、(3)または(6)の方法が好ましい。

また、有機ポリマーとして重縮合物を用いる場合、または水に対して不安定な有機モノマーを用いる場合には、金属一酸素結合を有する分散質を調製した後、有機ポリマーまたは有機モノマー添加するのが好ましい。

【0082】

本発明の有機一無機複合体は、高屈折率、高い可視光透過率を有することから

、光学材料として用いるのが好ましい。該光学材料には、吸光特性を改良するために紫外線吸収剤、色素や顔料等を、耐候性を改良するために、酸化防止剤、着色防止剤等を、成形加工性を改良するために、離型剤等を、所望により適宜加えることができる。ここで、紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系等が、色素や顔料としては、例えばアントラキノン系やアゾ系等が挙げられる。酸化防止剤や着色防止剤としては、例えばモノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、リン系等が、離型剤としては、例えばフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、酸性リン酸エステル、高級脂肪酸等が挙げられる。

【0083】

本発明の光学材料の製造方法について、例えば、前記酸素-金属結合を有する分散質、前記有機モノマー、該モノマーと共に重合可能なモノマー及び添加剤や触媒を含有する均一混合物を、例えば、ラジカル重合性のモノマーであれば、公知の注型重合法、すなわち紫外線を透過するガラス製または樹脂製のモールドと樹脂製のガスケットを組み合わせた型の中に注入し、紫外線を照射して硬化させ、重付加、重縮合性モノマーであれば、加熱して硬化させる。この際、成形後の樹脂の取り出しを容易にするためにあらかじめモールドを離型処理したり、前記均一混合液中に離型剤を含有させてもよい。さらに紫外線照射後、重合を完結させたり、材料内部に発生する応力を緩和させるために、加熱することも好ましく行われる。この際の加熱温度及び時間は、紫外線照射エネルギー量等により異なるが、一般にはそれぞれ30～150℃、0.2～24時間である。また、加熱による注型重合の場合、例えば初期温度は5～40℃と比較的低温の範囲が好ましく、10～70時間かけて徐々に昇温し、100～130℃の高温にするのが好ましい。また、既に有機ポリマーの製造が終了している前記（1）または（4）のような製造方法によって得られた光学材料については、溶液を型でキャスティング等することにより、成形することができる。また、本発明の光学材料は通常の分散染料を用い、水もしくは有機溶媒中で容易に染色が可能であるが、この際さらに染色を容易にするために、キャリアーを加えたり加熱してもよい。

本発明はまた、このようにして得られた光学材料からなる光学製品をも提供す

るものであり、この光学製品としては特に制限はなく、例えば眼鏡レンズをはじめとする光学プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、記録媒体用基板、フィルター、さらにはグラス、花瓶などを挙げることができるが、これらの中で、光学プラスチックレンズ、特に眼鏡レンズに好適に用いられる。

【0084】

また、本発明の光学材料は、注型重合することなく、レンズまたはガラス等の表面に塗布し、必要に応じて光照射等の操作を行うことで硬化させ、表面を保護するハードコート膜、反射を防止する多層反射防止膜の原料として用いることができる。塗布方法は特に限定されないが、ディップコート、スピンドルコート、フローコート、ローラ塗り、刷毛塗り等いずれの方法も採用することができる。

【0085】

以下実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0086】

【実施例】

実施例1

チタンテトライソプロポキシド（日本曹達（株）製A-1：純度99.9%、酸化チタン換算濃度28重量%）7.87g（27.7mmol）を4つ口フラスコ中で、テトラヒドロフランに溶解し、窒素ガス置換した後に、ドライアイスを加えたメタノール浴（約-74℃）で冷却した。20分程度冷却した後、テトラヒドロフランで希釈した蒸留水（蒸留水として0.8g：44.4mmol）を攪拌しながら加えた。このときテトラヒドロフラン溶液の総重量は32.12gであった。この時の添加水量は、H₂O/Ti=1.6モル比であった。その後徐々に室温に戻すと淡い黄色透明のチタンイソプロポキシドの加水分解物を含むテトラヒドロフラン溶液が得られた。このとき得られたテトラヒドロフラン溶液の外観を第1表に示した。この溶液の可視光透過率（550nm）は、87%であった。

また、上記のように調製した溶液のUV特性を第1図に示した。第1図にはチタンテトライソプロポキシドのUV特性をも併記した。両者を比較すると、低温加

水分解物は、チタンテトライソプロポキシドに比してUVカット性が優れており、Ti-O-Ti結合が成長していることが分かる。

【0087】

比較例1

実施例1において、添加する蒸留水の重量を1.0g(55.6mmol)とした以外は実施例1と同様に行った。このとき得られたテトラヒドロフラン溶液の外観を第1表に示した。

【0088】

比較例2

実施例1において、添加する蒸留水の重量を1.2g(66.7mmol)とした以外は実施例1と同様に行った。このとき得られたテトラヒドロフラン溶液の外観を第1表に示した。

【0089】

実施例2

実施例1で得られたテトラヒドロフラン溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で減圧濃縮し、酸化チタン換算濃度40.2重量%の淡黄色で透明な粘稠性液体を得た。この液体にテトラヒドロフラン溶媒を加えた所、再溶解した。

【0090】

【表1】

第1表

	蒸留水/チタンテトライソプロポキシド (モル比)	TiO ₂ 換算 重量濃度(%)	水混合時での 外観	得られたゾル の外観
実施例1	1.6	5.4	淡黄色透明	淡黄色透明
実施例2	1.6	40.2	—	淡黄色透明
比較例1	2.0	5.4	淡黄色透明	白濁ゲル状
比較例2	2.4	5.4	淡黄色透明	白濁ゲル状

【0091】

実施例3

チタンテトライソプロポキシド(日本曹達(株)製A-1:純度99%、酸化チ

タン換算濃度28.2重量%) 12.4gを4つ口フラスコ中で、トルエン45.0gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール/液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別に、イオン交換水1.26g (H₂O/Ti = 1.6モル比) をイソプロパノール11.3gに混合後、-80~-70℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ搅拌しながら滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、フラスコ内の液温を-80~-70℃に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら搅拌後、室温まで搅拌しながら昇温して加水分解を行い、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%のゾルを得た。このとき得られたトルエン/イソプロパノール混合溶液の外観を第2表に示した。この溶液の可視光透過率(550nm)は、85%であった。

また、上記のように調製した溶液のUV特性を第2図に示した。

【0092】

実施例4

実施例3で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で濃縮し、酸化チタン換算濃度54.3重量%の粘稠性液体を得た。このようにして得られた液体のRamanスペクトルを第3図に示した。またこの液体にトルエン溶媒を加えたところ、再溶解した。このとき得られたトルエン/イソプロパノール混合溶液の外観を第2表に示した。

【0093】

実施例5

チタンテトライソプロポキシド(日本曹達(株)製A-1:純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%) 35.4gを4つ口フラスコ中で、トルエン152.2gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール/液体窒素バス中で-25℃に冷却した。別に、イオン交換水1.24g (H₂O/Ti = 0.55モル比) をイソプロパノール11.2gに混合後、-25℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ搅拌しながら滴下した。滴下終了後、30分間温度を保持し、室温まで搅拌しながら昇温して加水分解を行い、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%のゾルを得た。この溶液の可視光透過率(550nm)は、95%であった。また、上記のように調製した溶液のUV特性を第2図に示した。

【0094】

実施例6

実施例5で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で濃縮し、酸化チタン換算濃度41.1重量%の粘稠性液体を得た。この液体にトルエン溶媒を加えたところ、再溶解した。このとき得られたトルエン／イソプロパノール混合溶液の外観を第2表に示した。

【0095】

実施例7

チタンテトライソプロポキシド（日本曹達（株）製A-1：純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%）35.4gを4つ口フラスコ中で、トルエン14.4gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-25℃に冷却した。別に、イオン交換水2.04g（H₂O/Ti=0.9モル比）をイソプロパノール18.3gに混合後、-25℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下終了後、30分間温度を保持し、室温まで攪拌しながら昇温して加水分解を行い、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%のゾルを得た。この溶液の可視光透過率（550nm）は、92%であった。また、上記のように調製した溶液のUV特性を第2図に示した。

【0096】

実施例8

実施例7で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で濃縮し、酸化チタン換算濃度45.7重量%の粘稠性液体を得た。この液体にトルエン溶媒を加えたところ、再溶解した。このとき得られたトルエン／イソプロパノール混合溶液の外観を第2表に示した。

【0097】

実施例9

チタンテトライソプロポキシド（日本曹達（株）製A-1：純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%）17.7gを4つ口フラスコ中で、トルエン68.7gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-70℃に冷却した。別に、イオン交換水1.36g（H₂O/Ti=1.2モル比）

をイソプロパノール 12.2 g に混合後、-70 °C に冷却した状態で、上記 4 つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下終了後、30 分間温度を保持し、室温まで攪拌しながら昇温して加水分解を行い、無色透明な酸化チタン換算濃度 5 重量% のゾルを得た。この溶液の可視光透過率 (550 nm) は、93 % であった。このようにして得られた液体の Raman スペクトルを第3図に示した。また、上記のように調製した溶液の UV 特性を第2図に示した。

【0098】

実施例 10

実施例 9 で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度 50 °C で濃縮し、酸化チタン換算濃度 50.8 重量% の粘稠性液体を得た。この液体にトルエン溶媒を加えたところ、再溶解した。このとき得られたトルエン/イソプロパノール混合溶液の外観を第2表に示した。

【0099】

比較例 3

チタンテトライソプロポキシド (日本曹達(株)製 A-1 : 純度 99%、酸化チタン換算濃度 28.2 重量%) 35.4 g を 4 つ口フラスコ中で、トルエン 14.4 g に溶解し、窒素ガス置換した後に、オイルバス中で 80 ~ 90 °C に加温保持した。別に、イオン交換水 2.04 g ($H_2O/Ti = 0.9$ モル比) をイソプロパノール 18.3 g に混合後、上記 4 つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下し、加水分解を行なった。滴下終了後、90 ~ 100 °C で 30 分間過熱還流した。その後、室温まで攪拌しながら冷却して、薄黄色透明な酸化チタン換算濃度 5 重量% のゾルを得た。この溶液の可視光透過率 (550 nm) は、75 % であった。

【0100】

【表2】

第2表

	蒸留水／チタンテトライソプロポキシド (モル比)	TiO ₂ 换算重 量濃度 (%)	水混合時の溶 液の外観	得られたゾルの 外観
実施例 3	1. 6	5. 01	淡黄色透明	淡黄色透明
実施例 4	1. 6	54. 3	—	淡黄色透明
実施例 5	0. 55	5. 00	無色透明	無色透明
実施例 6	0. 55	41. 1	—	無色透明
実施例 7	0. 9	4. 98	無色透明	無色透明
実施例 8	0. 9	45. 7	—	無色透明
実施例 9	1. 2	5. 01	無色透明	無色透明
実施例 10	1. 2	50. 8	—	無色透明
比較例 3	0. 9	4. 95	淡黄色透明	淡黄色透明

【0101】

実施例 11

ジルコニウムテトラnブトキシド（日本曹達(株)製TBZR：純度87%、酸化ジルコニウム換算濃度32.2重量%）10.8gを4つ口フラスコ中で、トルエン溶液46.9gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別に、イオン交換水0.812g（H₂O/Zr=1.6モル比）を2-ブタノール7.30gに混合後、-80～-70℃に冷却した状態で、上記四つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を-80～-70℃に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して加水分解を行い、無色透明な酸化ジルコニウム換算濃度5重量%のゾルを得た。この溶液の可視光透過率（550nm）は、88%であった。

【0102】

実施例 12

実施例11で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で濃縮し、酸化ジルコニウム換算濃度43重量%の粘稠性液体を得た。この液体にトルエン溶媒を加えたところ、再溶解した。

【0103】

実施例 13

タンタルペンタエトキシド（高純度化学研究所(株)製：純度99%、酸化タン

タル換算濃度54.4重量%) 9.12gを4つ口フラスコ中で、トルエン42.1g、エタノール42.1gの混合溶液に溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別に、イオン交換水0.652g ($H_2O/Ta = 1.6$ モル比) をトルエン2.96g、エタノール2.96gの混合溶媒に混合後、-80～-70℃に冷却した状態で、上記四つ口フラスコ中へ搅拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を-80～-70℃に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら搅拌後、室温まで搅拌しながら昇温して加水分解を行い、無色透明な酸化タンタル換算濃度5重量%のゾルを得た。この溶液の可視光透過率(550nm)は、88%であった。

【0104】

実施例14

実施例13で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で濃縮し、酸化タンタル換算濃度64.5重量%の粘稠性液体を得た。この液体にトルエン溶媒を加えたところ、再溶解した。

【0105】

実施例15

インジウムトリイソプロポキシド(高純度化学研究所(株)製:純度99%、酸化インジウム換算濃度47.4重量%) 5.00g、スズテトライソプロポキシド・イソプロパノール付加物(アズマックス(株)製:純度99%、二酸化スズ換算濃度42.6重量%) 0.79gを4つ口フラスコ中で、トルエン溶液44.5gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別に、イオン交換水0.370g ($H_2O/(In + Sn) = 1.08$ モル比) をイソプロパノール3.33gに混合後、-80～-70℃に冷却した状態で、上記四つ口フラスコ中へ搅拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を-80～-70℃に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら搅拌後、室温まで搅拌しながら昇温して加水分解を行い、黄色透明な金属酸化物(In_2O_3 、 SnO_2)換算濃度5重量%の酸化インジウム、酸化スズの混合ゾルを得た。この溶液の可視光透過率(550nm)は、75%であった。

【0106】

実施例16

実施例15で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で濃縮し、金属酸化物換算濃度70重量%の濃縮物を得た。この濃縮物にトルエン溶媒を加えたところ、再溶解した。

【0107】

実施例17

チタンテトライソプロポキシドの部分加水分解物（チタンイソプロポキシド1モルに対して0.9モルの比で水を添加して加水分解した生成物）66.84gを4つ口フラスコ中で、トルエン402.74gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別にイオン交換水3.38gをイソプロパノール30.42gに混合後、-80～-70℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を-80～-70℃に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して加水分解を行い、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%のゾルを得た。この溶液の可視光透過率（550nm）は92%であった。

【0108】

実施例18

実施例17で得られた溶液をロータリーエバポレーターで、バス温度50℃で濃縮し、酸化チタン換算濃度52.3重量%の粘稠液体を得た。この液体にトルエン溶媒を加えたところ、再溶解した。

【0109】

実施例19

実施例1で調製したチタンイソプロポキシドの加水分解物を含むテトラヒドロフラン溶液3.0gを、ドライアイスを加えたメタノール浴（約-74℃）で冷却し、2,5-ビス（メルカプトメチル）-1,4-ジチアン（DMMD）4.2gと2,5-ビス（イソシアナートメチル）-1,4-ジチアン（BIMD）4.6gを含むテトラヒドロフラン溶液に攪拌しながら滴下・混合した。混合後、徐々に室温に戻した後、ジラウリン酸ジブチルスズ（ナカライトスク社製）

0.06 g を加えて攪拌した。その後、溶媒留去、脱泡を行った。これを、ガラス製成形型に注入し型を密閉した後、室温から 120℃まで徐々に昇温して 24 時間加熱重合させ、その後室温まで冷却し成形型から取り出し、透明な塊状体が得られた。このとき得られた塊状体の屈折率をアッペ屈折率計により求めた。屈折率の値を第3表に示した。

【0110】

実施例 20

実施例 1 で調製したチタンイソプロポキシドの加水分解物を含むテトラヒドロフラン溶液を 1.5 g 用いる以外は、実施例 19 と同様に行い、その結果を第3表にまとめて示した。

【0111】

比較例 4

実施例 19 でチタンイソプロポキシドの加水分解物を含むテトラヒドロフラン溶液を用いない以外は実施例 19 と同様に行った。このとき得られた塊状体の屈折率を第3表に示した。

【0112】

【表3】

第3表

	加水分解物 溶液 (g)	DMMD (g)	BIMD (g)	屈折率
実施例 19	3.0	4.2	4.6	1.656
実施例 20	1.5	4.2	4.6	1.640
比較例 4	0.0	4.2	4.6	1.633

【0113】

実施例 21

チタンテトライソプロポキシド（日本曹達（株）製 A-1：純度 99.9%、酸化チタン換算濃度 28 重量%）3.56 g (12.5 mmol) を 4 つ口フラスコ中で、テトラヒドロフラン 12 g に溶解し、窒素ガス置換した後に、ドライアイスを加えたメタノール浴（約 -74 ℃）で冷却した。20 分程度冷却した後、テトラヒドロフラン 4 g で希釈した蒸留水（蒸留水として 0.36 g : 20 m

mo 1) を攪拌しながら加えた。この時の添加水量は、H₂O/Ti = 1. 6 モル比である。その後徐々に室温に戻すと淡い黄色透明のチタンイソプロポキシドの加水分解物を含むテトラヒドロフラン溶液が得られた。この溶液を窒素ガス置換した状態のまま再びドライアイスを加えたメタノール浴で冷却した。他方、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン(DMMD) 1. 0 g と 2, 5-ビス(イソシアナートメチル)-1, 4-ジチアン(BIMD) 1. 0 g 及びジラウリン酸ジブチルスズ 0. 025 g をテトラヒドロフラン 5. 0 g に加えたものを 60℃ の温浴で 1 時間振とう攪拌させて粘稠な DMMD と BIMD の重合体を含むテトラヒドロフラン溶液を調製した。この粘稠な重合体を含むテトラヒドロフラン溶液を先ほどの冷却したチタンテライソプロポキシドの加水分解物を含むテトラヒドロフラン溶液に 10 分かけて滴下した。その後冷却したまま 30 分攪拌した後、ドライアイスを加えたメタノール浴を取り除いてゆっくりと室温に戻すと淡黄緑色透明のテトラヒドロフラン溶液を得た。溶液中の固形分濃度は 11. 1 重量% であり、全固形分に対するチタンの酸化物換算濃度は、58. 2 モル% であった。

この透明溶液に 30 mm × 15 mm のシリコンウエハーを浸漬して毎秒 0. 1 mm の速さで垂直に引き上げてシリコンウエハー上に透明な薄膜を形成した。この薄膜の反射スペクトルを Litho Tech Japan 製 FILMETRICS F シリーズモデル F20 を用いて測定し、そのスペクトルを光学定数を変えたときに得られるシミュレーションスペクトルと重ね合せることによって、この薄膜の膜厚と 633 nm における屈折率を測定した。この時の膜厚と屈折率を第 4 表に示す。

【0114】

実施例 22

テトラヒドロフランの代わりにトルエンを用いて実施例 21 と同様の方法でチタンテライソプロポキシドの加水分解物を含むトルエン溶液を調製した以外は、実施例 21 と同様に行ない、無色透明の溶液を得た。

この透明溶液を実施例 21 と同様の方法で膜厚と屈折率を測定した。結果を第 4 表に示す。

【0115】

【表4】

第4表

	膜厚 (nm)	屈折率
実施例21	130	1.87
実施例22	250	1.88

【0116】

実施例23

蒸留水の希釈剤としてテトラヒドロフランに代えてイソプロパノールを用いて実施例21と同様の方法でチタンテライソプロポキシドの加水分解物を含む溶液を調製した以外は、実施例21と同様に行ない、透明の溶液を得た。

この透明溶液を実施例21と同様の方法で膜厚と屈折率を測定した。その結果膜厚は134nmで屈折率は1.87であった。

【0117】

実施例24

実施例1と同様にして調製されたテトラヒドロフラン溶液をバーコーター (No. 5) で、ガラス基板上に成膜し、150℃で30分間乾燥し、厚さ0.1μmの酸化チタン膜を得た。この膜の水に対する接触角は、42°であった。この膜に、15Wのブラックライトにより近紫外光を1時間照射した所、接触角は12°まで低下し、良好な親水性を示した。紫外線照射により残留しているイソプロポキシ基が脱離したためと考えられる。

【0118】

実施例25

実施例17で得られた溶液をバーコーター (No. 5) でガラス基板上に成膜し、150℃で30分間乾燥し、厚さ0.1μmの酸化チタン膜を得た。この膜の水に対する接触角は28°であった。この膜に15Wのブラックライトにより2mW/cm²近紫外光を1時間照射したら、接触角は3°まで低下し、良好な親水性を示した。XPS装置 (Quantum2000) (アルバックファイ(株)製) による薄膜の元素分析では、紫外線照射後の膜中の炭素元素濃度 (式I) は5%以下であった。

式 (I) 炭素元素濃度 = (炭素元素濃度) / (炭素元素濃度 + チタン元素濃度 + 酸素元素濃度) × 100

【0119】

実施例 26

実施例 17 で得られた溶液 270 g と光触媒チタニアブル (ティカ(株)製TKS-251) をトルエンで固形分 5 重量% になるように希釈した溶液 30 g を混合した溶液を調製した。ガラス基板と金属アルミ基盤上に、この溶液をディップにより成膜し、100℃で乾燥すること、厚み 0.3 μm の膜を調製した。

この膜の光触媒活性を調べるために、膜上にサラダオイルを約 0.1 mg/cm² になるように塗布後、2 mW/cm² の強度の紫外線をブラックライトにより照射した。第 5 表に結果を示す。サラダオイルが短時間で分解され、高い光触媒活性を示した。

【0120】

【表 5】

第 5 表

試料	基板	外観	密着性	サラダオイル分解率 (注)
26-1	ガラス	透明	良好	70%
26-2	金属アルミ	透明	良好	80%

(注) BLB 照射時間 72 時間

【0121】

実施例 27

実施例 13 と同様にして調整されたトルエン溶液をバーコーター (No. 5) で、金電極をコートしたガラス基板上に成膜し、150℃で 30 分間乾燥し、厚さ 0.1 μm の酸化タンタル膜を得た。この膜の上に金電極をスパッター法で付け、膜の誘電率を測定した。膜の誘電率は 18 であった。

【0122】

実施例 28

実施例 15 で得られた溶液に、ITO微粒子 (住友金属製) を ITO 换算で 5 重量% 添加した後、バーコーター (No. 7) で、PET 基板上に成膜し、120℃で 30 分間乾燥し、厚さ 0.2 μm の膜を得た。この膜に高圧水銀ランプで

紫外線を10分間照射した。膜の面抵抗値は、350Ω/□であった。

【0123】

実施例29～33

アクリルシリコン樹脂（鐘淵化学製ゼムラックYC3918）と実施例3と同様にして調製したチタニアゾルとを第5表に示す各比率で混合し、固形分濃度10重量%（樹脂固形分重量と酸化チタンに換算した重量の合計）のトルエン溶液を調製した。この溶液を各種基板にバーコーター（No. 12）でコートし、ハイブリッド膜を得た。得られた膜の特性を第6表にまとめて示した。全て透明なハイブリッド膜が得られた。

【0124】

比較例5

酸化チタンとして、チタンテトライソプロポキシドを用いた以外、実施例30と同様の操作で成膜した。その結果について第6表にまとめて示す。膜が白化してしまい透明な膜が得られなかった。

【0125】

【表6】

第6表

	基板	樹脂固形分重量／酸化チタンに換算した重量	外観	密着性
実施例29	ガラス基板	80/20	透明	良好
実施例30	ガラス基板	50/50	透明	良好
実施例31	ガラス基板	30/70	透明	良好
実施例32	PET基板	80/20	透明	良好
実施例33	PET基板	50/50	透明	良好
実施例34	PET基板	30/70	透明	良好
比較例5	ガラス基板	50/50	白濁	剥離

【0126】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の金属酸化物ゾルの一種で金属-酸素結合を有する分散質を用いることにより、均一で透明な有機-無機複合体、及び金属酸化物膜

を製造することができ、そのような物質は、光学材料等として広く利用されるこ
とから、本発明の産業上の利用価値は高いといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、実施例1で調製されたチタンアルコキシドの低温加水分解
物のUV特性を示す図である。

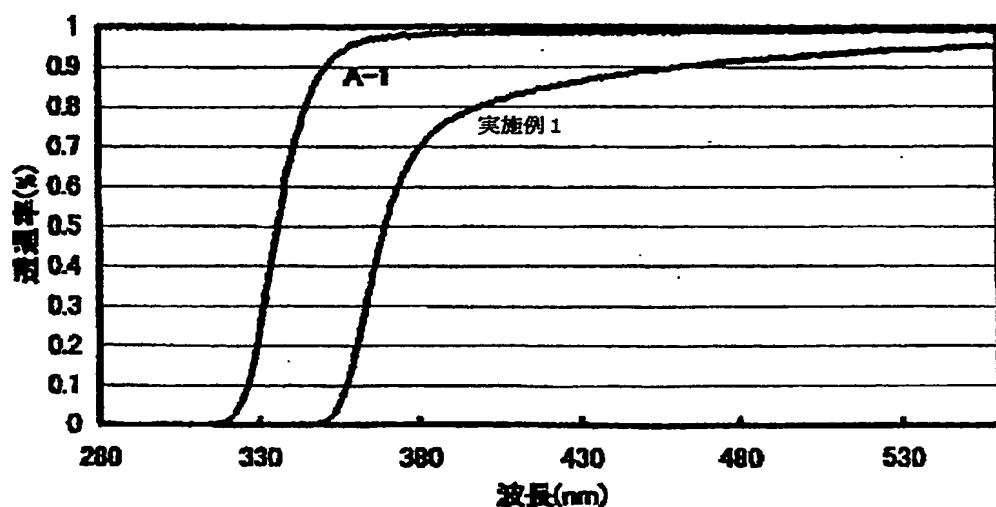
【図2】第2図は、実施例3、5、7、及び9で調製されたチタンアルコキシド
の低温加水分解物のUV特性を示す図である。

【図3】第3図は、実施例4及び8、比較例3で調製された溶液のラマンスペク
トルを示す図である。

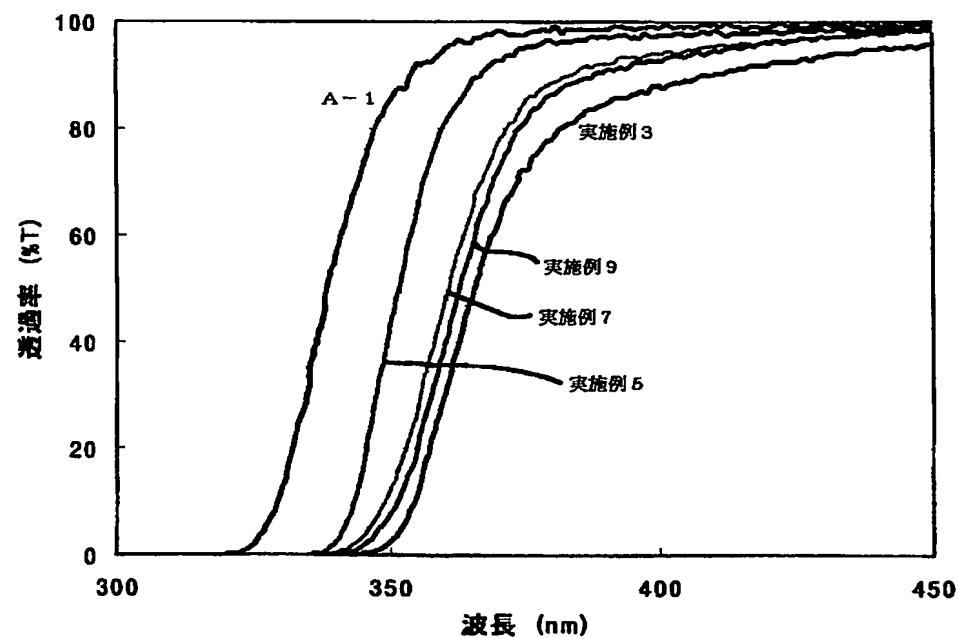
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【図3】

実施例4

 $H_2O(1.6\text{mol/Ti})$

実施例8

 $H_2O(0.9\text{mol/Ti})$

比較例3

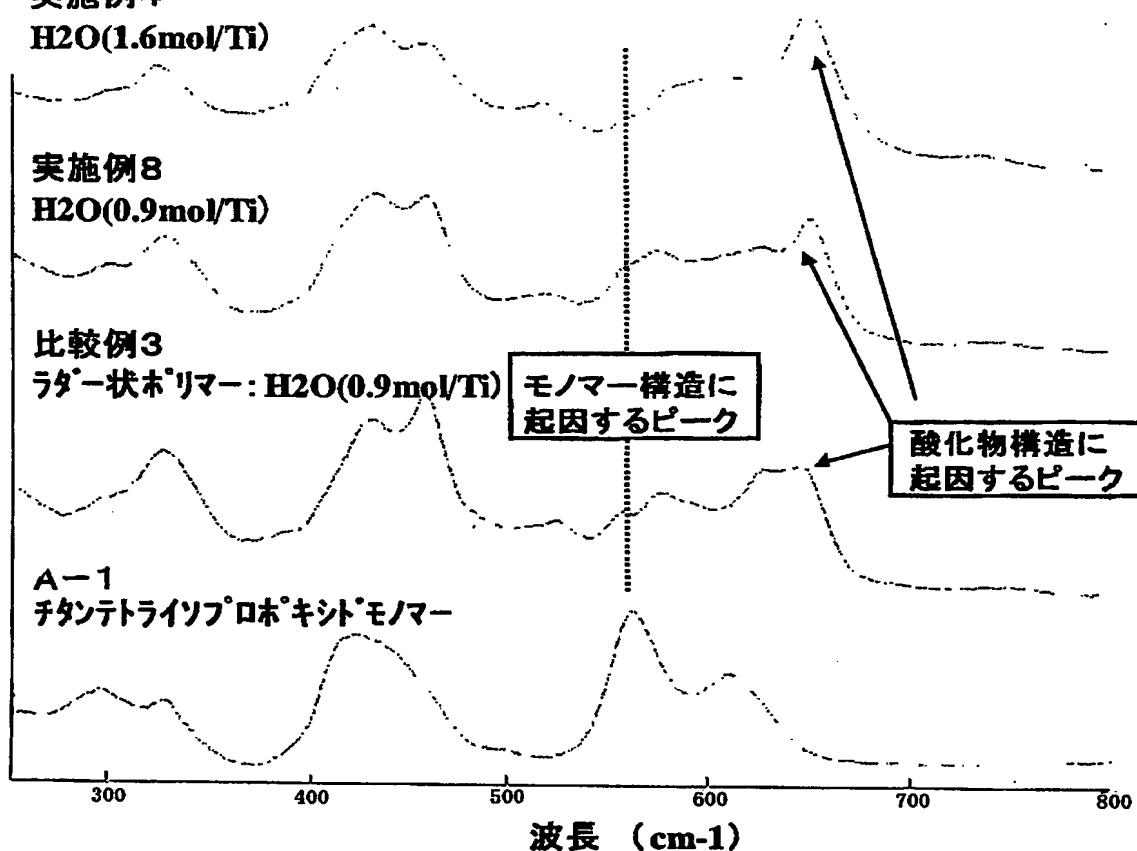
ラダー状ポリマー: $H_2O(0.9\text{mol/Ti})$ A-1
チタンテトラソフロボキシドモノマーモノマー構造に
起因するピーク酸化物構造に
起因するピーク

図3. Ramanスペクトル

【書類名】要約書**【要約】****【課題】**

本発明は、200℃以下の低温度での金属酸化物薄膜の製造、および均質な有機-無機複合体の製造に適した金属酸化物ゾルを提供するとともに、各種機能を有する金属酸化物薄膜および有機-無機複合体、特に高屈折率、高透明性を有する有機-無機複合体を提供することを目的とする。

【解決手段】

有機溶媒中、3以上加水分解性基を有する金属化合物と該金属化合物に対して0.5倍モル以上2倍モル未満の水を、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下に、加水分解開始温度以下で混合し、加水分解開始温度以上に昇温することにより得られてくることを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質を用いる。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-024148
受付番号 50300159389
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成15年 2月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 1月31日

次頁無

出証特2003-3105988

特願2003-024148

出願人履歴情報

識別番号 [000004307]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏名 日本曹達株式会社